

DERWENT-ACC-NO: 1990-300744  
DERWENT-WEEK: 199040  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Surface-treated elastomeric polymer prodn. - by priming with  
poly:organo:s iloxane! and treating with agent contg. poly-ol,  
poly:organo:siloxane!, etc.

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA SILICONE KK [TSIL]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0033259 (February 13, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 02211278 A	August 22, 1990	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP02211278A	N/A	1989JP-0033259	February 13, 1989

INT-CL\_(IPC): B05D007/02; C08J007/04 ; C09D175/00 ; C09D183/04  
ABSTRACTED-PUB-NO: JP02211278A

BASIC-ABSTRACT:

New method of treating an elastic polymer base surface with a specific primer (A) and a specific surface treating agent (B) is described. An elastic polymer base treated with (A) and (B) is also claimed. Primer (A) contains polyorganosiloxane (A1) with polymerisation degree 10-5000 having the formula  $(R')_aSiO(4-a)/2$  ( $R'$  is H or hydrocarbon gp., at least two  $R'$  substd. with epoxy-contg. gps.;  $a$  is 1-3) and a mixt. (A1) of silane and/or siloxane which have alkoxy gps. bonded to Si and amino gps. and are mixed so that 0.1-10 amino gps. are contained in the mixt. per epoxy-contg. gp.. Surface treating agent (B) contains 100 pts. wt. polyol contg. at least two hydroxyl gps., 0.1-100 pts. wt. polyorganosiloxane contg. hydroxyl gps. bonded to at least two Si atoms, and 0.1-100 pts. wt. of a mixt. of (A1) and (A2).

USE/ADVANTAGE - Used to produce rubber or plastic bodies having improved surface smoothness, abrasion resistance, water repellency, resistance to chemicals, etc..

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-211278

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)8月22日

B 05 D 7/02

3 0 2 Y

8720-4F

C 08 J 7/24

CEQ M

8720-4F

C 09 D 7/04

PHP

7446-4F

C 09 D 175/00

LRU

7602-4J

183/04

6609-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 高分子弾性体系基材の表面処理方法および表面処理された高分子弾性体系基材

⑯ 特 願 平1-33259

⑰ 出 願 平1(1989)2月13日

⑱ 発 明 者 隅 田 兵 治 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

⑲ 出 願 人 東芝シリコン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号  
社

⑳ 代 理 人 弁理士 須山 佐一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

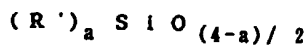
高分子弾性体系基材の表面処理方法および  
表面処理された高分子弾性体系基材

## 2. 特許請求の範囲

(1) 高分子弾性体系基材の所要面に下記組成の  
プライマ(A)および表面処理剤(B)を順次そ  
れぞれ塗布、被覆し乾燥することとを特徴とする高  
分子弾性体系基材の表面処理方法。

(A) プライマ

(イ) 一般式



(式中 R' は同一または相異なり、水素原子お  
よび1価の置換または非置換炭化水素基から選ば  
れた1価の基を示し、一分子中の全 R' のうち少  
なくとも2個はエポキシ基含有基で置換された1  
価の炭化水素基、a は 1~ 3の整数を示す)

で表わされる構造単位より成る重合度が  
10~ 5,000のポリオルガノシロキサンと、

(ロ) 少なくとも1個の炭素原子をケイ素原子に

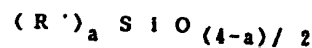
結合した置換または非置換アミノ基およびケイ素  
原子に結合したアルコキシ基を有するシランおよ  
び/またはシロキサンとを、(イ) 中のエポキシ  
基含有基1個に対して(ロ) 中のアミノ基が 0.1  
~ 10個になるように配合した混合物またはこれら  
の部分反応生成物もしくは前記部分反応生成物と  
(イ) および/または(ロ) との混合物である硬  
化性物質を必須成分として含むプライマ。

(B) 表面処理剤。

一分子中に少なくとも2個のヒドロキシル基を  
有するポリオール 100重量部、

一分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合  
したヒドロキシル基を有するポリオルガノシロキ  
サン 0.1~ 100重量部、

(イ) 一般式



(式中 R' は同一または相異なり、水素原子お  
よび1価の置換または非置換炭化水素基から選ば  
れた1価の基を示し、一分子中の全 R' のうち少  
なくとも2個はエポキシ基含有基で置換された1

価の炭化水素基、 $a$  は 1～3 の整数を示めず) で表わされる構造単位より成る重合度が

10～5,000 のポリオルガノシロキサンと、

(ロ) 少なくとも1個の炭素原子をケイ素原子に結合した置換または非置換アミノ基およびケイ素原子に結合したアルコキシ基を有するシランおよび/またはシロキサンとを、(イ) 中のエポキシ基含有基1個に対して(ロ) 中のアミノ基が 0.1～10個になるように配合した混合物またはこれらの部分反応生成物もしくは前記部分反応生成物と(イ) および/または(ロ) との混合物である硬化性物質 0.1～100重量部、

多価イソシアネート 10～1,000重量部、

金属化合物 0.01～100重量部および

有機溶剤を必須成分とする表面処理剤。

(2) 高分子弾性体系基材の所要面に、特許請求範囲第1項記載のプライマ層および表面処理剤の不揮発成分層が順次被覆形成されて成ることを特徴とする高分子弾性体系基材。

### 3. 発明の詳細な説明

前記摺動部分に(a) ポリアミド樹脂などの繊維を静電植毛乃至起毛したり、または(b) ポリオールとイソシアネートから基本的に成るウレタン塗料に、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂の微粉末、ポリスチレン樹脂のビーズ、金属やケイ素の炭化物もしくは酸化物、二硫化モリブデンおよび金属石鹸の群から選ばれた少なくとも1種以上とシリコンオイルとを配合したもの、(c) シリコンオイル、(d) 硬化性シリコン系塗料、(e) ウレタン塗料と硬化性シリコンとの混合物をゴムや軟質ポリ塩化ビニル樹脂などから成る基材の表面に塗布して表面の接触面積を小さくしたり、表面に滑性を付与する手段が採られている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、上記(a)～(e)の各手段乃至方法には次のような問題がある。すなわち、(a)の繊維を静電植毛乃至起毛して摺動抵抗を下げる手段の場合は、前記静電植毛乃至起毛のための作業環境に問題がある。また、たとえば特公昭57-14986号公報や特公昭62-12262号公報などに開示

### 〔発明の目的〕

#### (産業上の利用分野)

本発明はゴムやプラスチック類などの弾性体から成る基材の所定表面に塗布し、これを硬化させることにより表面に滑性、耐摩耗性、はっ水性、非凍結性、非固着性および耐薬品性などを付与する表面処理方法およびこの表面処理方法で所要の表面処理がなされた弾性体基材に関する。

#### (従来の技術)

たとえば、自動車に使用されるウェザーストリップや窓ガラスを内外から支えるグラスランインナーおよびグラスランアウターから成るグラスラン、摺動する窓ガラスを支持するグラスランチャンネルもしくは、建築物のサッシュなどのガスケット類には通常、ゴムや軟質ポリ塩化ビニル樹脂などが主として用いられている。ところで、上記グラスランやガスケット類などは窓やドアの開閉に伴うガラスや塗装板との着脱ならびに摺動に耐えうるように、前記摺動部分について摺動抵抗を下げるような処理が施されている。たとえば、

されている(b)の場合は表面に所要の滑性を十分付与しえずたとえば、車両用のグラスランに適用したときガラスの摺動により大きい軋み音が発生するなどの難点がある。しかも、耐摩耗性が劣るうえシリコンオイルとウレタン塗料との相溶性も劣るため、シリコンオイルが滲み出し表面に埃が付着したり雨水などにより流失し易く滑性効果も一時的である。しかも、前記ウレタン塗料にフッ素樹脂粉末やプラスチック粒子を分散含有させた場合は、均質な塗膜を形成するために塗装に当って適宜攪拌を施す必要があるばかりでなく、形成した塗膜のはっ水性、非固着性および非凍結性が劣る一方、摺動性の点でも耐久性が劣ると言う不都合がある。さらに、(c)の場合は塗装したシリコンオイル層に塵埃が付着したりシリコンオイル層自体が雨などによって流失するため付与した滑性も一時的に過ぎない。しかもグラスランに適用した場合には摺動するガラス面にシリコンオイルが移行付着して視界を妨げると言う不都合もある。さらに、たとえば特公昭56-19813

号公報、特開昭 61-159427号公報などに開示されている(d)の場合、つまり両末端にシラノールのポリオルガノシロキサン、ポリメチルハイドロジェンシロキサン、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、アミノ基とケイ素原子に結合したアルコキシ基をポリオルガノシロキサンおよび触媒としての有機金属脂肪酸塩を必須の成分とする硬化型シリコーンを用いた場合は、表面に被着形成したシリコーン硬化塗膜が基材との密着性に選択性を有する。たとえば、ゴムや軟質ポリ塩化ビニル樹脂には実質的に密着しないし、可塑剤を含有するプラスチックには密着しがたくグラスランのようにガラス面が比較的強い圧力で接触し損傷する場合には塗膜の強度が不足で耐久性が劣ると言う問題がある。また密着してもグラスランのようにガラス端面が比較的強い圧力で接触し損傷する場合には塗膜が破断し脱落することがある。一方、たとえば特開昭 61-138636号公報～特開昭 61-138639号公報などに開示されている(e)の場合つまり、ウレタン塗料に硬化型シリコーン

たとえば、両末端シラノール基のポリオルガノシロキサン、ポリメチルハイドロジェンシロキサン、触媒としての有機金属脂肪酸塩を添加配合した場合はシリコーンの硬化に高い温度もしくは長い時間を要するため、ポリ塩化ビニル樹脂など耐熱性の低い基材の表面処理には適さない。しかも、ポリメチルハイドロジェンシロキサンのケイ素原子に結合した水素原子がポリオルガノシロキサンのシラノール基(ケイ素原子に結合したヒドロキシル基)と反応し易いため、ウレタン塗料中のイソシアネート基とシラノール基との反応が阻害される。つまり、被着形成した塗膜はポリウレタン硬化物とシリコーン硬化物とが単に混ざり合ったものでしかも、これら両者は相溶性もないため、強い力でガラスを損傷するグラスランチャンネルなどに適用した場合シリコーン分が除去され滑性が低減乃至消失する。

その他ウレタン塗料にイソシアネートと反応する官能基を両末端に有する変性シリコーンオイルを配合することも試みられている(特公昭 61-44

08号公報)。この場合は、ジオルガノシロキサンブロックを含むポリウレタン系塗膜が形成されて、はっ水性、非固着性が改善されるが、滑性が乏しくガラスが損傷するグラスランチャンネルなどには適用しがたい。さらに、ポリ塩化ビニル樹脂にシリコーンオイルなどの潤滑剤を添加配合して摩擦抵抗を低減することも試みられている(特開昭 63-6045号公報)が、滑性の改善、向上策としては十分満足しうる手段とは言えない。

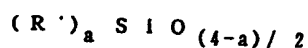
#### [発明の構成]

##### (課題を解決するための手段)

本発明は上記事情に対処してなされたもので、高分子弾性体などに対して密着性乃至接着性の良好なエポキシ基-アミノ基結合系を有するシリコーン系プライマ層を介して滑性、はっ水性、非凍結性および非固着性のすぐれたポリオルガノシロキサン類と、高分子材料に対して密着性がすぐれかつ、耐摩耗性および耐薬品性のすぐれたポリウレタン樹脂とを組合わせ、しかもこれら各成分相互の性質(特長)を損わずに十分活用することを

骨子としたものである。すなわち本発明は、

##### (イ) 一般式



(式中R'は同一または相異なり、水素原子および1価の置換または非置換炭化水素基から選ばれた1価の基を示し、一分子中の全R'のうち少なくとも2個はエポキシ基含有基で置換された1価の炭化水素基、aは1～3の整数を示す)

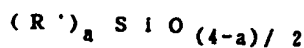
で表わされる構造単位より成る重合度が10～5,000のポリオルガノシロキサンと、

(ロ) 少なくとも1個の炭素原子をケイ素原子に結合した置換または非置換アミノ基およびケイ素原子に結合したアルコキシ基を有するシランおよび/またはシロキサンとを、(イ)中のエポキシ基含有基1個に対して(ロ)中のアミノ基が0.1～10個になるように配合した混合物またはこれらの部分反応生成物もしくは前記部分反応生成物と(イ)や(ロ)成分との混合物を必須成分として含むプライマで先ず所要の面を処理し、次いで表面処理剤すなわち、

一分子中に少なくとも2個のヒドロキシル基を有するポリオール 100重量部、

一分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合したヒドロキシル基を有するポリオルガノシロキサン 0.1~100重量部、

(イ) 一般式



(式中R'は同一または相異なり、水素原子および1価の置換または非置換炭化水素基から選ばれた1価の基を示し、一分子中の全R'のうち少なくとも2個はエポキシ基含有基で置換された1価の炭化水素基、aは1~3の整数を示す)

で表わされる構造単位より成る重合度が10~5,000のポリオルガノシロキサンと、

(ロ) 少なくとも1個の炭素原子をケイ素原子に結合した置換または非置換アミノ基およびケイ素原子に結合したアルコキシ基を有するシランおよび/またはシロキサンとを、(イ)中のエポキシ基含有基1個に対して(ロ)中のアミノ基が0.1~10個になるように配合した混合物またはこれら

の部分反応生成物もしくは前記部分反応生成物と(イ)および/または(ロ)との混合物である硬化性物質 0.1~100重量部、

多価イソシアネート 10~1,000重量部、

金属化合物 0.01~100重量部および

有機溶剤を必須成分として成る表面処理剤で処理すること、さらに上記により処理された高分子弾性体基材である。

(作用)

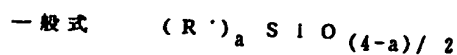
上記本発明によれば、エポキシ基-アミノ基結合系を有するシリコン系プライマ層により高分子弾性体などに対して良好な密着性乃至接着性を呈する一方、ポリオルガノシロキサン類のすぐれた滑性、はっ水性、非凍結性および非固着性と、ポリウレタン樹脂の高分子材料に対するすぐれた密着性さらに、耐摩耗性および耐薬品性と、粉体(粒子)の滑性向上改善などへの寄与によって、容易にかつ、長期間に亘って所要のすぐれた耐摩耗性、はっ水性、非凍結性、非固着性および耐薬品性を備えた塗膜(塗膜層)を形成

しうるし、また上記処理されたものは前記良好な滑性などを保持、発揮する。

(実施例)

以下本発明の実施例を説明する。先ず本発明に係る表面処理剤の各組成分および組成比の選択理由について説明する。

〈プライマ成分について〉



で示されるポリオルガノシロキサンは一分子中に少なくとも2個のエポキシ基含有基で置換された1価の炭化水素基を含むもので、エポキシ基含有基としては、グリシドキシ基、3,4-オキシシクロヘキシル基などが例示される。これらのエポキシ炭化水素基以外のR'としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基のようなアルケニル基、フェニル基のようなアリール基、ステレニル基のようなアラルキル基およびこれらの炭化水素基の水素原子の一部をフッ素原子、塩素原子、ニトリル基などで置換した置換炭化水素基

などが例示される。また、末端は通常トリオルガノシリル基で閉鎖されているが、ケイ素原子に結合する水酸基を含有していてもよい。しかして、合成の容易さ、取扱の易さ、最終的に形成される塗膜の機械的な強度などからして、前記ポリオルガノシロキサンの重合度は10~5,000程度好ましくは50~1,000の範囲で選ばれる。

一方、(ロ)のシランやシロキサンは、少なくとも1個の炭素原子を介してケイ素原子に結合した置換または非置換アミノ基およびケイ素原子に結合したアルコキシ基を有するシラン、このシランの部分縮合によって得られたシロキサン、もしくは前記シランと環状ポリオルガノシロキサンとの平衡化反応によって得られたポリシロキサンである。上記置換または非置換アミノ基を含むとしては、アミノメチル基、 $\beta$ -アミノエチル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、 $\delta$ -アミノブチル基、 $\gamma$ -(メチルアミノ)プロピル基、 $\gamma$ -(エチルアミノ)プロピル基、 $\gamma$ -( $\beta$ -アミノエチルアミノ)プロピル基およびこれらのアミノ基の一部も

しくは全部を第4アンモニウム化した塩などが例示される。しかして、貯蔵中の安定性からは、たとえばγ-アミノプロピル基のように少なくとも3個の炭素原子を介してアミノ基がケイ素原子に結合していることが好ましい。また、上記シランやシロキサンは、前記置換または非置換アミノ基を含む基を一分子中に少なくとも1個有するものであり、さらにケイ素原子に結合したアルコキシ基を有するものが選ばれる。このアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが例示されるが、合成の容易さからメトキシ基およびエトキシ基が一般的であり、また上記アルコキシ基は一分子中に少なくとも2個有することが好ましい。

しかして、上記(イ)成分と(ロ)成分とは次のような組成比に選ばれる。すなわち、(イ)成分のポリオルガノシロキサン中のエポキシ基含有基1個に対して、(ロ)成分であるシランやシロキサンの、少なくとも1個の炭素原子を介してケイ素原子に結合したアミノ基が0.1~10個、好ま

しくは2個以上のアミノ基を有する化合物とアルキレンオキサイドとから得られるポリエーテルポリオール類、または、上記例示したヒドロキシ基含有化合物と、アジピン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水コハク酸、イタコン酸、セバシン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール、 $\gamma$ -カプロラクタムを開環して得られるポリラクトンエステルポリオール、さらに末端にヒドロキシル基を有するポリオールとイソシアネートとの反応生成物である末端にヒドロキシル基を有するウレタンポリオールやポリオールとイソシアネートとの反応生成物であるウレタンポリマーに低分子のジアミンを鎖延長反応して得られる末端にアミノ基を有するウレタンプレポリマーなどが例示される。しかして、これらのうちポリエステルポリオールや末端にヒドロキシル基を有するウレタンポリオールが特に好ましい。

く一分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結

しくは0.1~2.5個になるように選ばれる。前記範囲を外れアミノ基が少なくと硬化性および基材に対する密着性が十分でなく、アミノ基が多過ぎても硬化性が劣りかつ、形成される塗膜の機械的強度が低下する。また、これら(イ)成分と(ロ)成分とは一般的に混合物の形で用いるが、これらの部分反応生成物もしくは前記部分反応生成物と(イ)成分および/または(ロ)成分との混合物の形で用いても差支えない。

(表面処理剤について)

く一分子中に少なくとも2個のヒドロキシル基を有するポリオール成分)

このポリオール成分は、ポリウレタン塗膜を形成する主成分となるもので、ポリウレタン樹脂の製造原料として用いる化合物は全て使用しうる。すなわち、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールとのコポリマーなどのポリオキシアルキレングリコール類、グリセリンなどの多価アルコール

合したヒドロキシル基を有するポリオルガノシロキサン成分)

この成分は水酸基の反応性により、少なくとも1個の炭素原子を介してケイ素原子に結合した置換もしくは非置換アミノ基とケイ素原子に結合したアルコキシ基を有するシランやシロキサンのアルコキシ基と反応してポリオルガノシロキサン被膜を形成し、塗膜には水性、非固着性などを付与する役割をなすものである。しかして、この成分において、ヒドロキシル基以外のケイ素原子に結合する有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基のようなアルケニル基、フェニル基のようなアリール基、スチレニル基のようなアラルキル基およびこれらの炭化水素基の水素原子の一部をフッ素原子、塩素原子、ニトリル基などで置換した置換炭化水素基などが例示される。合成のし易さ、取扱い易さ、室温での硬化速度などの点からしてメチル基であることが好ましい。また、このポリオルガノシロキサン成分の

粘度は25℃において 500~50,000,000cst 好ましくは 600~20,000,000cst である。つまり、粘度が低過ぎると硬化後の塗膜が脆くなり、高過ぎると表面処理剤として取扱いが不便である。

本発明において、このポリオルガノシロキサン成分の組成比は前記ポリオール成分 100重量部当り 0.1~100重量部の範囲で選ばれる。つまり、0.1重量部以下では添加配合した効果がなく、100重量部以上になると基材に対する密着性が低下したり、形成された塗膜が不均一で耐摩耗性が損われ易いからである。

#### 〈(イ) - (ロ) 系硬化性物質成分〉

(イ) 一般式  $(R')_a SiO_{(4-a)/2}$

で示されるポリオルガノシロキサンは一分子中に少なくとも2個のエポキシ基含有基で置換された1価の炭化水素基を含むものと、

(ロ) 少なくとも1個の炭素原子を介してケイ素原子に結合した置換または非置換アミノ基およびケイ素原子に結合したアルコキシ基を有するシラン、このシランの部分縮合によって得られたシロ

キサン、もしくは前記シランと環状ポリオルガノシロキサンとの平衡化反応によって得られたポリシロキサンとを組成分として成るものである。しかし、この成分は実質的に上記プライマ成分と同じなので、これらの組成分および組成比の説明については省略する。

本発明においては、この(イ)成分 - (ロ)成分系の組成比は前記ポリオール成分 100重量部当り 0.1~100重量部に選択される。その理由は0.1重量部以下では形成した塗膜に滑性を与える効果がなく、また 100重量部以上では表面処理剤の安定性が損われ塗装処理操作が困難になる。

#### 〈多価イソシアネート成分〉

この成分は一分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物であり、通常のポリウレタン樹脂を製造する際、原料として用いる化合物は全て使用し得る。すなわち、ポリウレタン樹脂の基本原料で、通称ジイソシアネートと呼ばれる化合物たとえば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジアニジ

ンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ビトリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、メタキシレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソプロピリデンビス-(4-シクロヘキシルイソシアネート)、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート2量体などがある。さらにトリフェニルメタントリイソシアネート、トリイソシアネートフェニルチオフォスフェートもしくは上記ジイソシアネート類のピウレット体やシアヌレート体、上記ジイソシアネート類とトリメチロールプロパンなどの多価アルコール類とのアダクトなど3個以上のイソシアネート基を有する化合物も挙げられる。その他前記イソシアネート基含有化合物と多価アルコールもしくは2個以上のアミノ基を有する化合物とのブ

レポリマーであって2個以上のイソシアネート残基を有する化合物はいずれも使用でき、また、これらのイソシアネート基をフェノール類、オキシム、ラクタムもしくは重硫酸ソーダなどの活性水素を有する化合物でブロックしたブロックイソシアネートも使用することができる。

本発明において、この多価イソシアネート成分の成分比を前記ポリオール成分 100重量部当り 10~1,000重量部に選択したのは次の理由による。つまり、この成分に含まれるエポキシ基が開環して得られるヒドロキシル基と、エポキシ基とアミノ基との反応後の-NH基の活性水素量、さらに過剰の(ロ)成分のアミノ基の量に応じて適正量は決まるが、10重量部以下では形成した塗膜について所要の耐久性など付与し得ないし、1,000重量部以上になると形成した塗膜について発泡などが見られ所要の滑性など付与し得ないからである。

#### 〈金属化合物成分〉

この成分はポリオール成分、ポリオルガノシロキサン成分、(イ) - (ロ) 成分系、多価イソシ

アネート成分系におけるシラノール基やヒドロキシ基とアルコキシ基との反応促進および形成される塗膜に着色などする役割をなすものである。金属の種類としては、鉄、亜鉛、ニッケル、コバルト、鉛、錫、アルミニウムなどが例示される。また、金属化合物としては、酸化物、水酸化物、塩化物、リン酸塩などの無機化合物、酢酸塩、オクテン酸塩などの有機酸塩、キレート化合物もしくはブチル基、オクチル基などの有機基と結合した有機金属化合物や有機酸塩などが例示され、これらは1種もしくは2種以上の混合系で用いてもよい。さらに、金属としては鉄、亜鉛、錫などが好ましく、化合物としては酸化物が推奨される。

本発明においては、この金属化合物の組成比は前記ポリオール成分 100重量部当り 0.01 ~ 100重量部の範囲で選択される。ここで、0.01重量部以下では前記反応促進等の効果が不十分であり、また 100重量部以上では形成された塗膜が不連続であったりして耐久性などが損われるからである。

#### ＜有機溶剤成分＞

脂粉末や金属酸化物粉末などを添加配合してもよい。また前記粉末成分にシリコンオイルを保持させた形で併用してもよい。

さらに、本発明において、所要の表面処理される高分子弾性体基材としてはたとえば、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエン共重合ゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、イソブチレン-イソプロピレン共重合ゴム(IIR)、ポリクロロプロピレンゴム(CR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)、ポリイソプロピレンゴム(IR)、エチレン-プロピレン系ゴム(EPDM、EPT)などの合成ゴムおよび軟質ポリ塩化ビニル(PVC)など例示しうる。これらの中オレフィン系非極性ゴムであるエチレン-プロピレン-ジエン・ターポリマゴム(EPDM)などに対し特に有効である。

次に本発明の具体例を説明する。

#### ＜プライマの調製＞

シロキサン分子中の1/10のケイ素原子にγ-グリシドキシプロピル基とメチル基が結合し、他の

この成分は前記各成分を溶解乃至分散させ、表面処理剤として取扱い易くする(粘度調整により処理操作をし易くする)とともに表面処理剤の貯蔵性(安定性)の付与に關与するものである。しかし、この有機溶剤としてはたとえば、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、1,1,1-トリクロロエタンなど塩素化炭化水素系溶剤またはこれらの溶剤とメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどケトン類や酢酸ブチルなどのエステル類との混合溶剤が挙げられる。

本発明において、有機溶剤成分は前記ポリオール成分 100重量部当り10~ 2,000重量部程度の範囲で選ばれる。つまり、10重量部以下では所要の貯蔵性(安定性)を付与し得ないし、2,000重量部以上では形成される塗膜が薄く所要の機能を付与するため繰り返し塗布をしなければならず処理操作が煩雑になるからである。

なお、要すれば形成される塗膜面に、ころがり効果や接触表面積の減少により所要の滑性を向上させるため、平均粒径を0.1~ 200μm程度の樹

ケイ素原子にはメチル基がそれぞれ2個結合した重合度約50のポリジメチルシロキサン10重量部とN-β-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン10重量部とを混ぜ加熱して得た有機ケイ素化合物をイソプロピルアルコール80重量部と1,1,1-トリクロロエタン 200重量部に溶解し、プライマ溶液(P-1)を調製した。

また、シロキサン分子中の1/10のケイ素原子にγ-グリシドキシプロピル基とメチル基が結合し、他のケイ素原子にはメチル基がそれぞれ2個結合した重合度約200のポリジメチルシロキサン10重量部とγ-アミノプロピルトリエトキシシラン10重量部とを混ぜ加熱し、明らかに粘度上昇が認められた時点で加熱を止めて、イソプロピルアルコール80重量部に溶解し、これを1,1,1-トリクロロエタン 200重量部にて希釈してプライマ溶液(P-2)を調製した。

さらに、シロキサン分子中の1/5のケイ素原子にγ-グリシドキシプロピル基とメチル基が結合し、他のケイ素原子にはメチル基がそれぞれ2個



結合した重合度約1000のポリジメチルシロキサン10重量部と $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン30重量部とを混ぜ加熱して得た有機ケイ素化合物をイソプロピルアルコール80重量部と1,1,1-トリクロロエタン200重量部に溶解してプライマ溶液(P-3)を調製した。

〈ウレタンプレポリマーの調製〉

ブタンジオールとアジピン酸を反応させて得た分子量約2,000のポリエステルポリオール100重量部をメチルエチルケトン200重量部に溶解し、これにトリレンジイソシアネート8重量部を加え、ジブチル錫ジラウレートに触媒として $N_2$ ガス中で80℃、3hr加熱して得た末端水酸基を有するウレタンプレポリマーの不揮発分50重量%溶液に調製し、この溶液100重量部をトルエン200重量部で希釈してウレタンプレポリマー溶液(U-1)を得た。

〈ポリオルガノシロキサンの調製〉

シロキサン分子中の1/10のケイ素原子に $\gamma$ -グリシドキシプロピル基とメチル基が結合し、他の

ケイ素原子にはメチル基がそれぞれ2個結合した重合度約50のポリジメチルシロキサン10重量部とN- $\beta$ -アミノエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン10重量部とを混ぜ加熱して得た有機ケイ素化合物をイソプロピルアルコール80重量部に溶解し、ポリオルガノシロキサン溶液(S-1)を調製した。

また、シロキサン分子中の1/10のケイ素原子に $\gamma$ -グリシドキシプロピル基とメチル基が結合し、他のケイ素原子にはメチル基がそれぞれ2個結合した重合度約200のポリジメチルシロキサン10重量部と $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン10重量部とを混ぜ加熱し、明らかに粘度上昇が認められた時点で加熱止めて得た有機ケイ素化合物をイソプロピルアルコール80重量部に溶解し、ポリオルガノシロキサン溶液(S-2)を調製した。

さらに、シロキサン分子中の1/5のケイ素原子に $\gamma$ -グリシドキシプロピル基とメチル基が結合し、他のケイ素原子にはメチル基がそれぞれ2個結合した重合度約1000のポリジメチルシロキサン

10重量部と $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン30重量部とを混ぜ加熱して得た有機ケイ素化合物をイソプロピルアルコール80重量部に溶解し、ポリオルガノシロキサン溶液(S-3)を調製した。

〈多価イソシアネート〉

ヘキサメチレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molとの反応によって得られたポリイソシアネート(日本ポリウレタン社製、コロネートHF)を用意した。

上記調製乃至用意したウレタンプレポリマ溶液(U-1)、ポリオルガノシロキサン溶液(S-1, 2, 3)、多価イソシアネートなどを用い5種類の表面処理剤を調製した。

(表面処理剤A-1)

ウレタンプレポリマー溶液(U-1)300重量部に、粘度が約800cst(25℃)の両末端シラノールのポリジメチルシロキサン10重量部およびオクチル酸亜鉛0.5重量部を加え、さらにポリオルガノシロキサン溶液(S-1)10重量部を加え混合

溶液を調製し、この混合溶液にポリイソシアネート50重量部を配合して表面処理剤を調製した。

(表面処理剤A-2)

ウレタンプレポリマー溶液(U-1)300重量部に、粘度が約800cst(25℃)の両末端シラノールのポリジメチルシロキサン10重量部および四三酸化鉄2重量部を加え、さらにポリオルガノシロキサン溶液(S-2)10重量部を加え混合溶液を調製し、この混合溶液にポリイソシアネート50重量部を配合して表面処理剤を調製した。

(表面処理剤A-3)

ウレタンプレポリマー溶液(U-1)300重量部に、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシランおよびジフェニルシランジオールのモル(mol)比が5:1:2の共加水分解縮合物10重量部および四三酸化鉄3重量部を加え、さらにポリオルガノシロキサン溶液(S-3)10重量部を加え混合溶液を調製し、この混合溶液にポリイソシアネート50重量部を配合して表面処理剤を調製した。

## (表面処理剤 A-4)

トルエン希釈前のウレタンプレポリマー溶液 (U-1) 100重量部に、4フッ化エチレン樹脂粉末 5重量部を添加分散させ、これに分子量約20,000の両末端シラノールのポリジメチルシロキサン10重量部、分子量約80,000の両末端トリメチルシリル基のポリジメチルシロキサン10重量部およびオクチル酸亜鉛 0.5重量部をトルエン 300重量部とメチルエチルケトン 200重量部にて溶解して成る溶液を加えた後、オルガノポリシロキサン溶液 (S-1) 10重量部およびポリイソシアネート 50重量部を配合して表面処理剤を調製した。

## (表面処理剤 A-5)

トルエン希釈前のウレタンプレポリマー溶液 (U-1) 100重量部に、平均粒径  $3\mu\text{m}$  の球状ポリメチルシルセスキオキサン10重量部、分子量約20,000の両末端シラノールのポリジメチルシロキサン10重量部、分子量約80,000の両末端トリメチルシリル基のポリジメチルシロキサン10重量部、四三酸化鉄 5重量部およびカーボンブラック 2重量部

量部をトルエン 300重量部に分散させた分散液を混合した後、オルガノポリシロキサン溶液 (S-2) 10重量部およびポリイソシアネート 50重量部を配合して表面処理剤を調製した。

## (表面処理剤 A-6)

ウレタンプレポリマー溶液 (U-1) 300重量部に、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランおよびジフェニルシランジオールのモル(mol)比が5:1:2の共加水分解縮合物 60重量部および四三酸化鉄 5重量部を加え、さらにポリオルガノシロキサン溶液 (S-3) 20重量部を加え混合溶液を調製し、この混合溶液にポリイソシアネート 20重量部を配合して表面処理剤を調製した。

## (具体例 1)

上記プライマ溶液 (P-1) に、エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマ (EPDM) 製のグラスラン基材を浸漬し表面にプライマを塗布、被着した後、室温に 3時間放置して乾燥処理した。次いで前記プライマ処理したグラスラン基材を上

記表面処理剤 (A-1) に浸漬し表面に表面処理剤を塗布、被着した後、室温に放置して乾燥処理し表面処理膜を形成した。

前記形成した塗膜は基材に対して良好な密着性を示し、また指触滑性およびガラス滑性の評価を行なったところいずれも優れた性能を示した。すなわち、第1図に断面的に示ように上記表面処理を施したグラスラン基材1に、サンドペーパー処理により端面を平滑化処理したガラス板2を装着、固定し、グラスラン基材1を進退(摺動)させた場合における抵抗、その時の擦れる音およびガラス板面への影響をそれぞれ評価したところ、抵抗は軽く、擦れる音も小さくまた、摺動による処理膜の摩耗も摺動(往復)10,000回以上でも何等変りがなくすぐれた耐摩耗性を示した。

## (具体例 2)

上記プライマ溶液 (P-2) に、EPDM製のグラスラン基材を浸漬し表面にプライマを塗布、被着した後、室温に 3時間放置して乾燥処理した。次いで前記プライマ処理したグラスラン基材を上

記表面処理剤 (A-2) に浸漬し表面に表面処理剤を塗布、被着した後、室温に放置して乾燥処理して表面処理膜を形成した。

前記形成した塗膜は基材に対して良好な密着性を示し、また指触滑性およびガラス滑性の評価を行なったところいずれも優れた性能を示した。すなわち、具体例1の場合と同一条件で、上記表面処理を施したグラスラン基材に、サンドペーパー処理により端面を平滑化処理したガラス板を装着、固定し、グラスラン基材を進退(摺動)させた場合における抵抗、その時の擦れる音およびガラス板面への影響をそれぞれ評価したところ、抵抗は軽く、擦れる音も小さくまた、摺動による処理膜の摩耗も摺動(往復)10,000回以上でも何等変りがなくすぐれた耐摩耗性を示した。

## (具体例 3)

上記プライマ溶液 (P-3) に、EPDM製のグラスラン基材を浸漬し表面にプライマを塗布、被着した後、室温に 3時間放置して乾燥処理した。次いで前記プライマ処理したグラスラン基材を上

記表面処理剤(A-3)に浸漬し表面に表面処理剤を塗布、被着した後、室温に放置して乾燥処理して表面処理膜を形成した。

前記形成した塗膜は基材に対して良好な密着性を示し、また指触滑性およびガラス滑性の評価を行なったところいずれも優れた性能を示した。すなわち、具体例1の場合と同一条件で、上記表面処理を施したグラスラン基材に、サンドペーパー処理により端面を平滑化処理したガラス板を装着、固定し、グラスラン基材を進退(摺動)させた場合における抵抗、その時の擦れる音およびガラス板面への影響をそれぞれ評価したところ、抵抗は軽く、擦れる音も小さくまた、摺動による処理膜の摩耗も摺動(往復)10,000回以上でも何等変りがなくすぐれた耐摩耗性を示した。

なお、上記において、表面処理剤A-3の代りに、表面処理剤A-6を使用した他は同じ条件で、グラスラン基材の表面処理を行ったところ同様の結果が得られた。

(具体例4)

に、表面処理剤A-6を使用した他は同じ条件で、グラスラン基材の表面処理を行ったところ同様の結果が得られた。

(具体例5)

上記調製したオルガノポリシロキサン溶液(S-2)をエタノール・トルエン混合溶媒(重量比1:1)で3倍に希釈して調製したプライマ溶液に、EPDM製のグラスラン基材を浸漬し表面にプライマを塗布、被着した後、室温に3時間放置して乾燥処理した。次いで前記プライマ処理したグラスラン基材を上記表面処理剤(A-5)に浸漬し表面に表面処理剤を塗布、被着した後、室温に放置して乾燥処理して表面処理膜を形成した。

前記形成した塗膜は基材に対して良好な密着性を示し、また指触滑性およびガラス滑性の評価を行なったところいずれも優れた性能を示した。すなわち、具体例1の場合と同一条件で、上記表面処理を施したグラスラン基材に、サンドペーパー処理により端面を平滑化処理したガラス板を装着、固定し、グラスラン基材を進退(摺動)させた場

上記プライマ溶液(P-1)に、EPDM製のグラスラン基材を浸漬し表面にプライマを塗布、被着した後、室温に3時間放置して乾燥処理した。次いで前記プライマ処理したグラスラン基材を上記表面処理剤(A-4)に浸漬し表面に表面処理剤を塗布、被着した後、室温に放置して乾燥処理して表面処理膜を形成した。

前記形成した塗膜は基材に対して良好な密着性を示し、また指触滑性およびガラス滑性の評価を行なったところいずれも優れた性能を示した。すなわち、具体例1の場合と同一条件で、上記表面処理を施したグラスラン基材に、サンドペーパー処理により端面を平滑化処理したガラス板を装着、固定し、グラスラン基材を進退(摺動)させた場合における抵抗、その時の擦れる音およびガラス板面への影響をそれぞれ評価したところ、抵抗は軽く、擦れる音も小さくまた、摺動による処理膜の摩耗も摺動(往復)10,000回以上でも何等変りがなくすぐれた耐摩耗性を示した。

なお、上記において、表面処理剤A-4の代り

合における抵抗、その時の擦れる音およびガラス板面への影響をそれぞれ評価したところ、抵抗は軽く、擦れる音も小さくまた、摺動による処理膜の摩耗も摺動(往復)10,000回以上でも何等変りがなくすぐれた耐摩耗性を示した。

(比較例1)

ウレタンプレポリマー溶液(U-1) 300重量部に、ポリイソシアネート50重量部を配合して表面処理剤を調製し、この表面処理剤に、EPDM製のグラスラン基材を浸漬し、表面に表面処理剤を塗布、被着した後、室温に放置して乾燥処理して表面処理膜を形成したところ、その塗膜は前記基材から剥離脱落して滑性などの機能を付与し得なかった。

(比較例2)

上記プライマ溶液(P-2)に、EPDM製のグラスラン基材を浸漬し表面にプライマを塗布、被着した後、室温に3時間放置して乾燥処理した。次いでウレタンプレポリマー溶液(U-1) 300重量部に、ポリイソシアネート50

重量部を配合して調製した表面処理剤に、前記プライマ処理したグラスラン基材を浸漬し表面に表面処理剤を塗布、被着した後、室温に放置して乾燥処理して表面処理膜を形成した。形成した塗膜は基材に対して密着していたが、滑性に乏しかった。

(比較例3)

ウレタンプレポリマー溶液(U-1) 300重量部に、ポリイソシアネート50重量部を配合して調製した組成物系 350重量部に、重合度約 2,000の両末端シラノール基を有するポリジメチルシロキサン10重量部および重合度約 50 (25℃における粘度が約 50cst) のポリメチルヒドロジェンシロキサン 1.5重量部をトルエン 100重量部に溶かし、これに、ジブチル錫ジアセテートを 0.1重量部加えて成る溶液50重量部添加して表面処理剤を調製した。

前記調製した表面処理剤に、EPDM製のグラスラン基材を浸漬し表面に表面処理剤を塗布、被着した後、80℃で15min加熱し、乾燥処理して表

面処理膜を形成した。形成した塗膜には大きなゲル状ブロックが認められ(塗膜不均一)、また、基材から容易に剥離、脱落した。

(比較例4)

重合度約 2,000の両末端シラノールのポリジメチルシロキサン10重量部および重合度約 50のポリメチルヒドロジェンシロキサン 1.5重量部をトルエン 100重量部に溶かし、これに、4フッ化エチレン樹脂粉末 2重量部、粘度が約 300cstのメチルフェニルシリコンオイル1重量部、重合度約 50のエポキシ基含有ポリメチルシロキサン 5重量部、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン 5重量部およびジブチル錫ジアセテート 1重量部を加えて硬化性シリコン溶液から成る表面処理剤を調製した。

前記調製した表面処理剤に、EPDM製のグラスラン基材を浸漬し表面に表面処理剤を塗布、被着した後、100℃で 5min加熱し、乾燥処理して表面処理膜を形成した。形成した塗膜は指触で滑性があった。

(比較例5)

両末端に水酸基を有する25℃における粘度が約 1,000,000cstのポリジメチルシロキサン 100重量部、両末端に $\gamma$ -グリシドキシプロピル基を有し、重合度約 50のポリジメチルシロキサン 100重量部、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン10重量部、ポリメチルシルセスキオキサン粉末40重量部およびトリクロロエチレン 1,000重量部を混合して表面処理剤を調製した。

前記調製した表面処理剤に、EPDM製のグラスラン基材を浸漬し表面に表面処理剤を塗布、被着した後、180℃で 3min加熱し、さらに室温で24hr放置して形成した表面処理膜は、非粘着であったが、光沢がなかった。また、滑り性良好で指で摩擦しても塗膜(表面処理膜)の脱落やくもりの減少は見られなかったが、平滑なガラス端面との摺動により塗膜は傷つき微少に切断され脱落した。

これら比較例1~5でそれぞれ表面処理したグラスラン基材について、具体例1の場合と同じく

(第1図の場合と同じ)抵抗、擦れる音およびガラス板面への影響を評価したところ抵抗は比較例5の場合がやや軽い他はいずれも重く、擦れる音の点も比較例3および5の場合が小さかったが、他はゴムとガラスとの擦れる音がした。また、摩擦状態については、比較例1の場合が往復 2,000回、比較例5の場合が往復 500回、比較例4の場合が往復 200回、比較例3の場合が往復 100回でそれぞれ塗膜が摩擦損傷してEPDM基材が露出して滑性などの機能が失われてた。

[発明の効果]

上記のように本発明に係る表面処理方法によれば、たとえば、高分子弾性体から成る基材表面を処理することにより、その基材表面に強固で優れた滑性など容易に付与し得る。つまり、基材表面をプライマ処理、表面処理剤処理順次施し、塗膜を被着形成することにより耐久性のある優れた摺動特性を保持、発揮させることが出来る。また、上記被着形成された塗膜は優れたはっ水性、非凍結性、非固着性、耐薬品性なども備えているため、

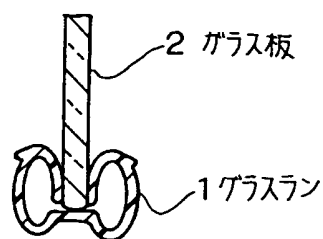
滑性乃至摺動性を要求される各種の構造材料の表面処理およびこれらの特性を利用する用途に適するものと言える。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る表面処理剤で処理した面の評価例を断面的に示す説明図である。

1…表面処理したグラスラン基材

2…ガラス板



第1図

出願人 東芝シリコン株式会社

代理人 弁理士 須山 佐一 (ほか1名)